

ỨNG DỤNG BIẾN TÍNH DIATOMIT BẰNG OXIT MANGAN HẤP PHỤ ION Pb^{2+} TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Nguyễn Thị Yến Loan⁽¹⁾, Trần Thị Thu Huyền⁽¹⁾, Phạm Thị Thu Hà⁽¹⁾, Lê Thị Phò⁽¹⁾

(1) Trường Đại học Thủ dầu Một

Ngày nhận bài 28/3/2019; Ngày gửi phản biện 05/04/2019; Chấp nhận đăng 23/05/2019

Email: pholt@tdmu.edu.vn

Tóm tắt

Biến tính Diatomit bởi oxit mangan bằng quá trình thủy phân hỗn hợp giữa Diatomit với $KMnO_4$ và $(NH_4)_2S_2O_8$ trong bình teflon trong $90^\circ C$ trong 12 giờ và xác định hiệu quả trong xử lý Pb^{2+} . Các thông số như pH và thời gian hấp phụ có ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của biến tính Diatomit / MnO_2 . Hiệu suất hấp phụ cao nhất đạt 98,28% ở thời gian hấp phụ 150 phút và hấp phụ chì Pb^{2+} ở nồng độ 100 mg/L.

Từ khóa: diatomit, biến tính, hấp phụ, kim loại chì, oxit mangan

Abstract

APPLICATION FOR ADSORPTION Pb^{2+} ION IN AQUEOUS SOLUTION FROM MODIFIED DIATOMIT BY MANGANESE OXITS

The MnO_2 nanowires-deposited diatomite samples were prepared for using the hydrothermal treatment method with $KMnO_4$ and $(NH_4)_2S_2O_8$ in the Teflon at $90^\circ C$ for 12h and their efficiency for the removal of Pb^{2+} was determined. The parameters, such as pH value, adsorption time, could influence the Pb^{2+} removal efficiency or adsorption capacity. The maximum removal efficiency of 98,28% was obtained at a pH of 5 with a 150-min contact time and an initial heavy metal concentration of 100 mg/L.

1. Mở đầu

Hiện nay nhiều ngành công nghiệp ở nước ta đang phát triển mạnh góp phần thúc đẩy tăng trưởng kinh tế như ngành thuộc da, dệt nhuộm, luyện kim, xi mạ,... Trong quá trình sản xuất những ngành này thải ra nước thải có chứa nhiều kim loại nặng như Cu, Pb, As, Cr,... những kim loại nặng này ở trong nước với nồng độ vượt ngưỡng cho phép theo quy chuẩn của bộ tài nguyên môi trường sẽ ảnh hưởng đến chất lượng nguồn nước gây độc cho các loài sinh vật sống trong nước và cả con người. Nước bị nhiễm kim loại nặng, tùy vào nồng độ cao hay thấp mà sẽ gây ra các hậu quả khác nhau, nếu nồng độ cao sẽ làm chết các loài thủy sinh, nếu nồng độ thấp nó sẽ được các sinh vật tích lũy trong cơ thể chúng thông qua chuỗi thức ăn, đến khi nồng độ tích lũy trong cơ thể vượt ngưỡng cho phép sẽ gây bệnh hoặc sinh vật đó sẽ chết. Đối với con người cũng tương tự, nếu tiếp xúc hoặc nhiễm kim loại nặng ở nồng độ cao sẽ tử vong và nồng độ thấp sẽ gây ra một số bệnh. Chính vì tính nguy hiểm và khả năng tích lũy sinh học cao nên có rất nhiều phương pháp được đưa ra để giải quyết. (Phan Đông Lê và cs., 2006; Vũ Thị Minh Hồng và cs., 2010)

Diatomit là một loại đá trầm tích, nó còn có tên khác là Kizengua hay đất tảo silic, nó phân bố chủ yếu ở Phú Yên, Lâm Đồng, An Giang. Một số khoáng vật chủ yếu trong Diatomit là vỏ tảo Diatomae, opal, sét, gai xương bọt biển..., cấu trúc tinh thể dạng ống, hình trụ dài nên rất xốp nên Diatomit được ứng dụng rất lớn trong lĩnh vực xử lý môi trường như làm vật liệu trợ lọc rất nhiều và dùng trong xử lý nước nuôi tôm, hấp phụ kim loại nặng, làm nguyên liệu trong sản xuất vật liệu cách điện, làm phụ gia sản xuất xi măng và bê tông nhẹ. Tuy nhiên, hiệu suất từ Diatomit thô chưa cao nên chúng tôi chọn biến Diatomit với oxit mangan để tăng khả năng hấp phụ ion kim loại Pb^{2+} trong môi trường nước (Bùi Hải Đăng Sơn, 2017; Hồ Bích Liên, 2018; Nguyễn Xuân Hải và cs., 2011)

2. Thực nghiệm

2.1. Thiết bị, dụng cụ, hóa chất

Thiết bị: Cân phân tích/PA214C, Ohaus – Mỹ, Tủ sấy 250°C /Ecocell L111, MMM – Đức, Máy đo pH/Mettler Tolode, Máy phổ hấp phụ nguyên tử AAS, Máy lắc sang, Lò nung

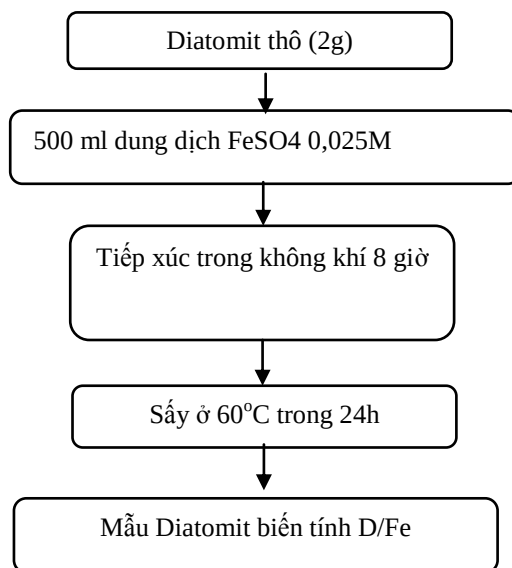
Dụng cụ: Bình Teflon, Bình tam giác 100ml, 250ml; Bình định mức 25ml, 50ml, 100ml, 250ml; Cốc thủy tinh 50ml, 100ml, 500ml; Pipet 5ml, 10ml, 25ml; Ống đong 1000ml; Phễu thủy tinh; Đũa thủy tinh.

Hóa chất sử dụng trong quá trình thí nghiệm: NaOH rắn, HCl đặc, KCl rắn, HNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merk), KMnO_4 rắn, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ rắn.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Biến tính Diatomit với oxit mangan

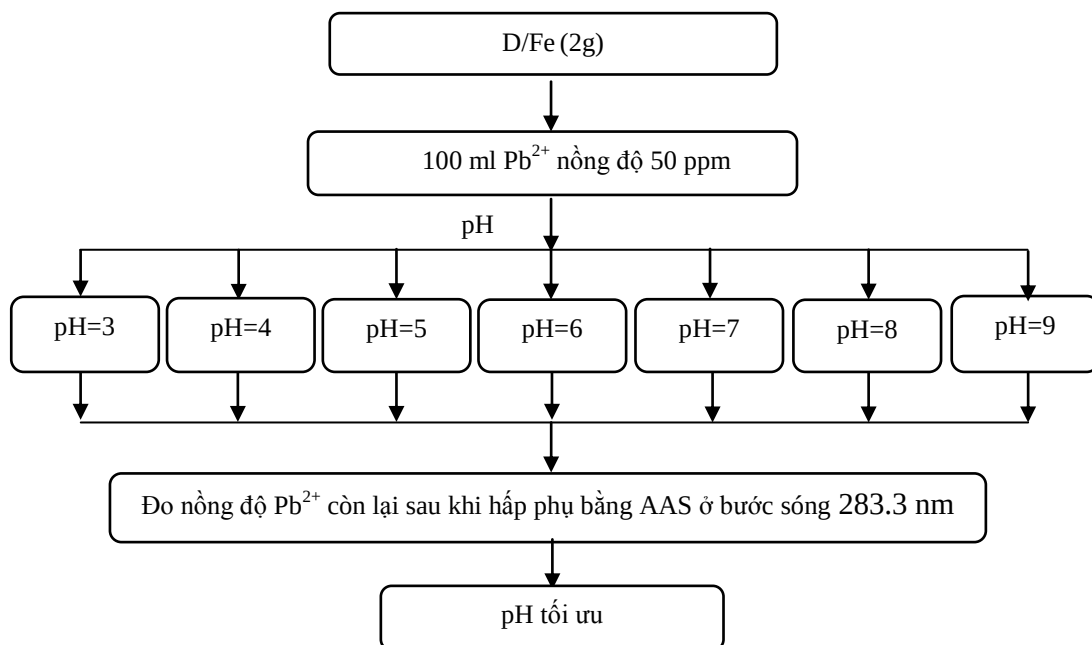
Mẫu bột Diatomit được thu thập từ nhà máy xí nghiệp Diatomit, Tuy An, Phú Yên được làm sạch sơ bằng cách rửa, tiến hành nghiền và rây mịn, sa lắng nhiều lần bằng nước cất và sấy khô ở nhiệt độ 110°C trong 11h. Cân 2 gam diatomit, 2,212 gam $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ và 1,85 gam KMnO_4 cho vào cốc 100 mL. Thêm vào hỗn hợp trên 30 mL nước cất, lắc đều rồi cho hỗn hợp vào bình teflon thực hiện quá trình thủy nhiệt trong tủ sấy ở nhiệt độ 90°C trong thời gian 12 giờ. Sau đó lấy ra, để nguội đến nhiệt độ phòng. Lọc rửa phần chất rắn cẩn thận nhiều lần bằng nước cất. Mẫu sau đó được lọc và sấy ở 60°C trong 24 giờ, bảo quản mẫu và sử dụng (Bùi Hải Đăng Sơn, 2017; Yucheng Du và cs., 2014)



Hình 1. Sơ đồ biến tính Diatomit với MnO_2

2.2.2. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} của biến tính D/ MnO_2

Chuẩn bị 7 bình tam giác 250 ml, cho vào mỗi bình 2g Diatomit đã biến tính với MnO_2 , thêm vào mỗi bình 100ml dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ở nồng độ 50ppm, dùng dung dịch HCl 0,1M và NaOH 0,1M vào để điều chỉnh pH từ 3 – 9, lắc đều trên máy lắc sàng trong thời gian 90 phút. Đo hàm lượng Pb^{2+} còn lại bằng phương pháp phổ hấp phụ nguyên tử AAS ở bước sóng $\lambda = 283.3\text{nm}$. Xác định giá trị pH tối ưu hấp phụ Pb^{2+} trên biến tính D/ MnO_2 . Thí nghiệm được lặp lại 3 lần.



Hình 2. Sơ đồ khảo sát ảnh hưởng giá trị pH đến khả năng hấp phụ của Pb^{2+} của

2.2.3. Ứng dụng biến tính D/MnO₂ để xử lý nước nhiễm Pb^{2+}

Cho vào bình tam giác 250 ml 2g Diatomit đã biến tính với MnO₂, thêm vào 100 ml dung dịch Pb(NO₃)₂ với nồng độ tương ứng 100ppm, chỉnh pH đến giá trị tối ưu và lắc trên máy lắc sàng. Xác định hàm lượng Pb^{2+} còn lại bằng phương pháp phổ hấp phụ nguyên tử (AAS) ở bước sóng $\lambda = 283.3\text{nm}$ sau thời gian 30 phút, 60 phút, 90 phút và 120 phút, 150 phút. Thí nghiệm được lặp lại 3 lần. (Hình 3).

2.2.4. Phương pháp xử lý số liệu

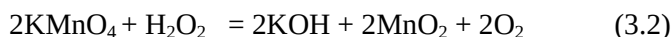
Phương pháp thống kê được áp dụng để xử lý số liệu phân tích.

3. Kết quả và thảo luận

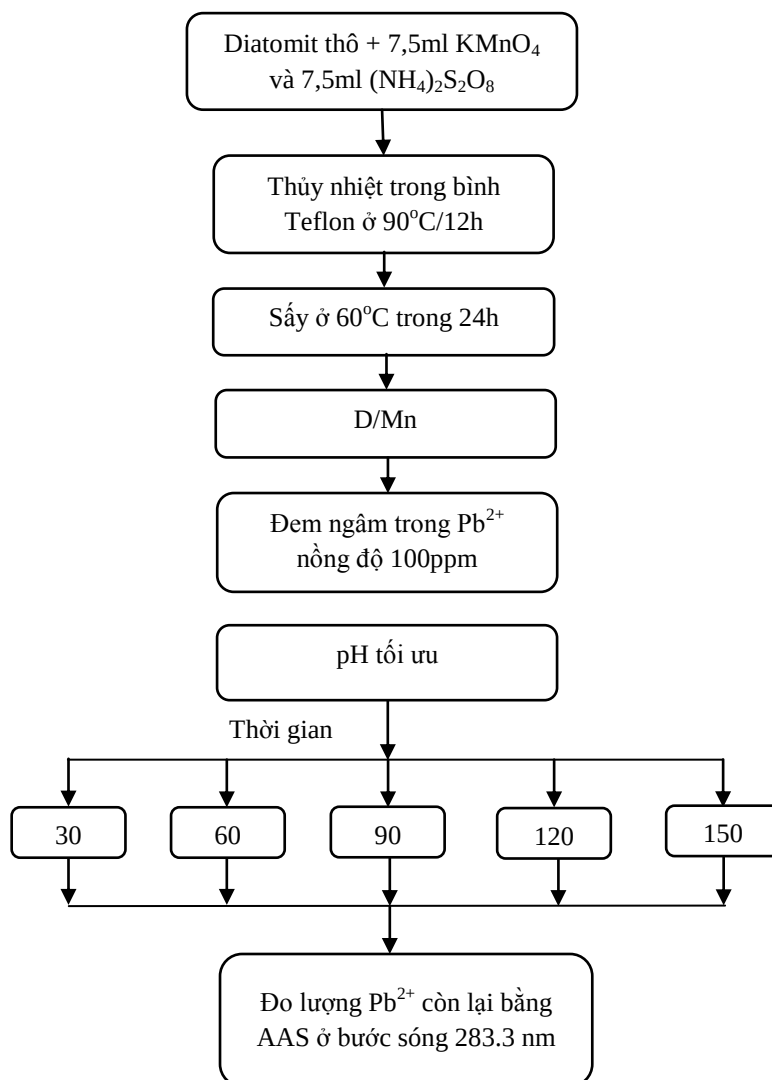
3.1. Biến tính Diatomit với oxit mangan

Khi quan sát bằng ảnh SEM ở độ phân giải khác nhau cho thấy biến tính Diatomit với mangan oxit đã tạo thành các lớp xếp hơn chồng lên nhau, các phân tử oxit mangan tạo thành dạng sợi phủ trên toàn bộ bề mặt Diatomit. Diatomit là một vật liệu xốp, các lỗ rỗng không đồng đều, sau quá trình thủy nhiệt các hạt MnO₂ sẽ phủ lên bề mặt của Diatomit để tạo thành các lỗ xốp hơn, tăng diện tích bề mặt, tích điện âm ở bề mặt nhiều hơn tăng khả năng hấp phụ.

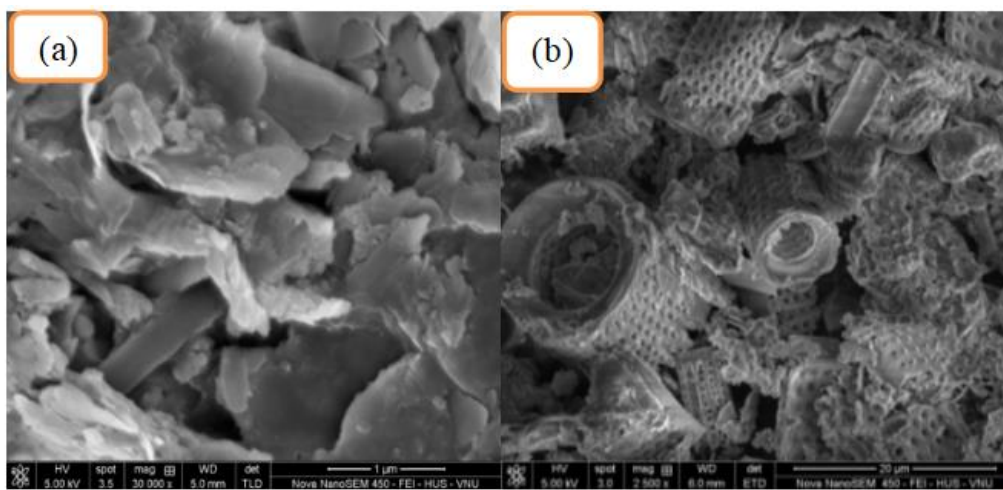
Theo nghiên cứu của tác giả Yucheng Du, Guangwei Zheng Oxit mangan bao gồm các sợi nhỏ với đường kính trung bình khoảng 20 nm và chiều dài đến 700 nm sẽ phủ lên bề mặt của Diatomit. Trong quá trình thủy phân dung dịch (NH₄)₂S₂O₈ bị thủy phân tạo ra NH₄HSO₄ và H₂O₂; sau đó, H₂O₂ mới sinh sẽ phản ứng với KMnO₄ tạo thành MnO₂ như sau:



Theo đó, các hạt α - MnO₂ và γ - MnO₂, được tạo thành, tuy nhiên nhiệt động học các hạt α - MnO₂ bền hơn dạng γ - MnO₂, nên các hạt γ - MnO₂, sẽ chuyển pha vào α - MnO₂ ổn định thông qua quá trình chuyển pha (Bùi Hải Đăng Sơn, 2017; Yucheng Du và cs., 2014)



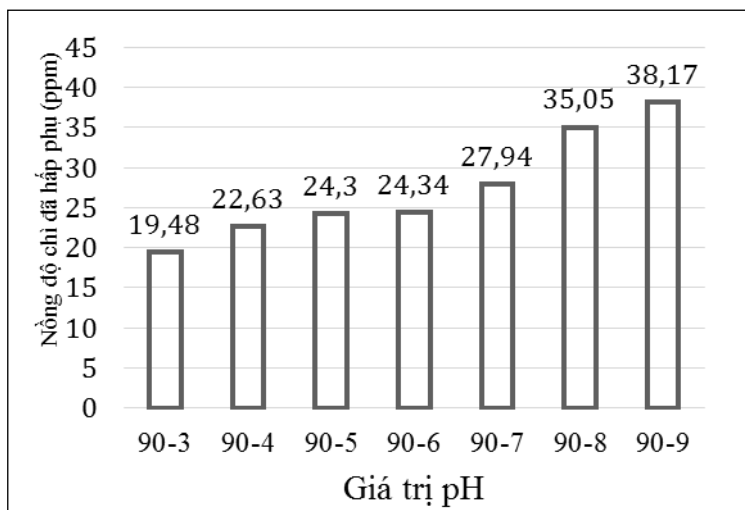
Hình 3. Quy trình hấp phụ Pb^{2+} của biến tính D/MnO_2



Hình 4. Ảnh SEM của biến tính D/Mn ở tỷ lệ 1:2 ở độ phân giải khác nhau

3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} của biến tính D/MnO_2

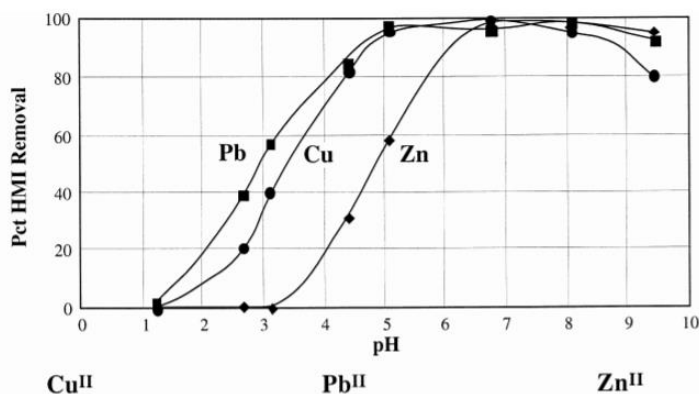
Hình 5. Biểu đồ khảo sát ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} của biến tính D/MnO_2



Giá trị pH của dung dịch là một thông số quan trọng trong quá trình kiểm soát hấp phụ. Dựa vào hình 3.2 khi khảo sát ảnh hưởng của giá trị pH từ 3 - 9 đến khả năng hấp phụ của kim loại chì cho thấy quá trình hấp phụ chì tăng dần khi giá trị pH tăng dần. Ở thời gian hấp phụ 90 phút, chúng tôi chọn pH = 5 để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo vì khi pH = 5.5 thì Pb^{2+} bắt đầu xuất hiện các dạng kết tủa, khi pH tiếp tục tăng thì khả năng hấp phụ các kết tủa tăng nên biến tính D/MnO_2 hấp phụ Pb^{2+} tăng dần. Ở pH thấp các ion H_3O^+ cạnh tranh ở các vị trí trao đổi với các ion kim loại, bề mặt biến tính D/Mn có nhiều lỗ rỗng có thể hấp phụ các ion Pb^{2+} , $Pb(OH)^+$, $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)^{3-}$, $Pb(OH)_4^{2-}$ khi pH tăng lớn hơn 5.5 thì tăng các ion này nên tăng khả năng hấp phụ.

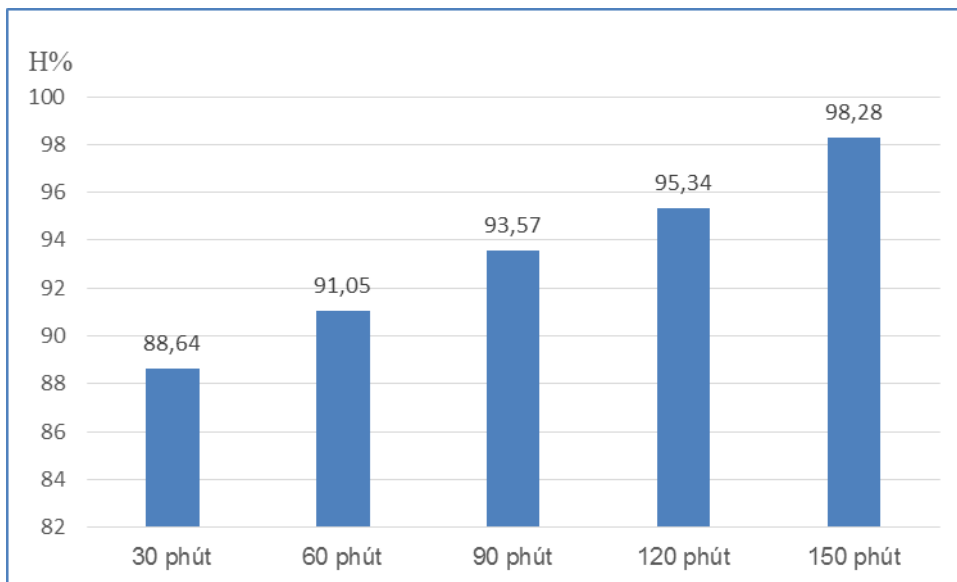
Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Mustafa Karatas, trường đại học Aksaray đã nghiên cứu khả năng hấp phụ chì tốt nhất trên zeolitic ở pH = 5 và tăng dần khi giá trị pH tăng (Mustafa Karatas, 2012). Theo kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ $Pb(NO_3)_2$ của Melayib Bilgin* and ,Sevket Tulun cũng cho thấy Diatomit hấp phụ tốt Pb^{2+} ở pH = 6 khi khảo sát giá trị pH từ 3 - 8 (I.Gaballah & Kilbertus, 1998). Nhóm tác giả I. Gaballah, G. Kilbertus đã nghiên cứu hấp phụ kim loại nặng trong nước thải bằng vỏ cây sau khi xử lý hóa học cũng đã khảo sát ảnh hưởng của giá trị pH đến khả năng hấp phụ của Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} và kết quả cũng cho thấy Pb^{2+} hấp phụ tốt nhất ở pH = 5.5 (Knoerr và cs., 2013; Mustafa Karatas, 2012)

Hình 6. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vỏ cây (Knoerr và cs., 2013)



3.3. Ứng dụng biến tính D/MnO₂ để xử lý nước nhiễm Pb^{2+} theo thời gian

Theo bảng khảo sát khả năng hấp phụ chì của biến tính Diatomit với oxit mangan ở hình 3.4 ta thấy tăng ở thời gian hấp phụ Pb^{2+} từ 30 phút, 60 phút, 90 phút, 120 phút, 150 phút ở cùng nồng độ chì 100 ppm thì hiệu suất hấp phụ Pb^{2+} của biến tính D/MnO₂ tăng. Ở 30 phút đầu, hiệu suất đạt 88,64%, hiệu suất cao nhất đạt 98,28% khi thời gian 150 phút.



Hình 7. Đồ thị khả năng hấp phụ Pb^{2+} của D/MnO₂ theo thời gian

Hiện nay trên thế giới có rất nhiều phương pháp được đưa ra để xử lý kim loại nặng trong nước thải. Nhóm tác giả V. Christian Taty-Costodes đã dùng mùn cưa xử lý nước thải nhiễm chì và cadimi bằng *Pinus sylvestris* đạt hiệu suất rất cao 96% (Taty-Costodes và cs., 2003) ở pH = 5.5 ở thời gian tối ưu là 30 phút. Nhóm tác giả Mustafa Karatas sử dụng zeolitic từ nham thạch của núi lửa để hấp phụ kim loại chì ở nồng độ 100 mg/L trong điều kiện pH = 5 với thời gian tiếp xúc là 25 phút đạt hiệu suất 92% (Mustafa Karatas, 2012). Trong khi tác giả Hồ Bích Liên sử dụng phương pháp sinh học sử dụng cây phát tài để xử lý nước thải sinh hoạt nhiễm chì 200 ppm đạt hiệu suất 90.99% với thời gian hấp phụ là 30 ngày (Hồ Bích Liên, 2018). Như vậy đối với biến tính D/MnO₂ có hiệu suất cũng tương đương với các vật liệu khác, Diatomit là vật liệu dễ khai thác có sẵn trong tự nhiên, thân thiện với môi trường và thời gian hấp phụ ngắn hơn nhiều so với các biện pháp sinh học nên khả năng ứng dụng trong xử lý môi trường là rất lớn.

4. Kết luận

Khi dùng biến tính Diatomit với oxit Mangan hấp thụ dung dịch Pb^{2+} ở điều kiện pH = 5 trong môi trường nước theo thời gian từ 30 phút - 150 phút ở các nồng độ 100 ppm ta thấy ở thời gian khác nhau thì khả năng hấp phụ Pb^{2+} của D/MnO₂ cũng khác nhau, hiệu suất xử lý Pb^{2+} cao nhất đạt 98,28% ở thời gian 150 phút. Như vậy đây là một phương pháp loại bỏ Pb^{2+} ra khỏi nước hiệu quả và thân thiện với môi trường và Diatomit có sẵn trong tự nhiên nên có khả năng ứng dụng rộng rãi trong xử lý môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Bùi Hải Đăng Sơn (2017). *Nghiên cứu biến tính Diatomit phú Yên ứng dụng trong hấp phụ và xúc tác* (Luận án tiến sĩ). Đại học Khoa học Huế.
- [2] Hồ Bích Liên (2018). Nghiên cứu ứng dụng công nghệ Phytoremediation xử lý nước thải nhiễm chì nhân tạo của cây phát tài (*Dracaena sanderiana*). *Báo cáo tổng kết đề tài Khoa học và Công nghệ cấp trường - Đại học Thủ Dầu Một*.
- [3] Hồ Sĩ Thắng và Phạm Đình Dũ (2017). Nghiên cứu biến tính Diatomit bằng oxit Mangan và ứng dụng hấp phụ ion Cu(II) trong môi trường nước. *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 22(4).
- [4] I.Gaballah, G. Kilbertus (1998). Recovery of heavy metal ions through contamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. *Journal of Geochemical Exploration*, 62, 241–286.
- [5] Knoerr R., Brendlé J., Lebeau B., Demais H. (2013). Preparation of ferric oxide modified diatomite and its application in the remediation of As(III) species from solution, *Microporous and Mesoporous Materials*, 169, 185-191
- [6] Melayib Bilgina & Şevket Tuluna (2015). Use of diatomite for the removal of lead ions from water: thermodynamics and kinetics, *Biotechnology & Biotechnological Equipment*.
- [7] Mustafa Karatas (2012). Removal of Pb(II) from water by natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 199– 200, 383– 389
- [8] Nguyễn Mạnh Hà, Nguyễn Thị Dung, Bùi Phương Thúy, Trần Đăng Quy, Tạ Thị Thảo, Từ Bình Minh (2016). Đánh giá sự phân bố và xu hướng ô nhiễm của các kim loại nặng trong trầm tích ở một số địa điểm thuộc vùng biển từ Nghệ An đến Quảng Trị, Việt Nam. *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, 32(4), 184-191.
- [9] Nguyễn Thị Quỳnh Trang (2011). *Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cadimi và Chì trong đất ô nhiễm bằng vật liệu có nguồn gốc tự nhiên* (Luận văn thạc sĩ). Trường Đại học khoa học tự nhiên, Đại học quốc gia Hà Nội.
- [10] Nguyễn Xuân Hải, Nguyễn Ngọc Minh và cộng sự (2011). Nghiên cứu tổng hợp Zeolit từ Diatomit làm vật liệu hấp phụ kim loại nặng (Pb và Cd). *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN*, (27), 171-178.
- [11] Phan Đông Pha, Lê Thị Nghinh, Kiều Quý Nam, Nguyễn Xuân Huyền (2006). Đặc điểm phân bố và điều kiện tích tụ các thành tạo sét Bentonit và Diatomit vùng Cheo Reo, Phú Túc Và Cao Nguyên Vân Hoà, Viện Địa chất, Viện KH&CN Việt Nam.
- [12] Taty-Costodes VC, Fauduet H, Porte C, Delacroix A. (2003). Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *J Hazard Mater*. 105:121142.
- [13] Trần Doãn Minh Đăng, Mai Thanh Phong (2012). Nghiên cứu quá trình xử lý Diatomit Lâm Đồng để sản xuất chất trợ lọc của trường đại học Bách Khoa. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 50(1), 63-71.
- [14] Vũ Thị Minh Hồng, Nguyễn Trung Kiên, Đặng Tuyết Phương, Trần Thị Kim Hoa, Vũ Anh Tuấn (2010). Nghiên cứu tính chất axit và xúc tác của diatomit axit hóa bằng phương pháp lắng đọng pha hơi (cvd). *Tạp chí Hóa học*, T. 48 (4C) Tr. 8 - 12.
- [15] Yahya Salim AL – Degs và Maha Farooq Tutunju (2000). The Feasibility of Using Diatomite and Mn–Diatomite for Remediation of Pb²⁺, Cu²⁺, and Cd²⁺ from Water Y. *Separation Science And Technology*, 35(14), 2299–2310.
- [16] Yucheng Du, Guangwei Zheng, Jinshu Wang, Liping Wang, Junshu Wu, Hongxing Dai (2014). MnO₂ nanowires in situ grown on diatomite: Highly efficient absorbents for the removal of Cr(VI) and As(V), MnO₂ nanowires in situ grown on diatomite: Highly efficient absorbents for the removal of Cr(VI) and As(V). *Microporous and Mesoporous Materials*, 200, 27–34.